

Изучение особенностей формирования наночастиц при синхронном высокоскоростном диспергировании металлических проволочек

К.П. Зольников
e-mail: kost@ispms.tsc.ru

А.В. АБДРАШИТОВ
Д.С. КРЫЖЕВИЧ
С.Г. ПСАХЬЕ

*Учреждение Российской академии наук
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН*

В настоящее время одной из перспективных технологий синтеза наночастиц заданного композиционного состава является метод электротеплового импульсного диспергирования. Этот метод позволяет получать композиционные наночастицы, состоящие из кристаллитов нескольких металлических или неметаллических фаз, что придает им дополнительные новые свойства.

В данной работе проведено молекулярно-динамическое моделирование особенностей формирования наночастиц при синхронном диспергировании металлических проволочек, имеющих кристаллическую структуру. Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы, рассчитанные в рамках метода погруженного атома. В результате высокоскоростного разогрева происходило разрушение металлических проволочек, сопровождавшееся образованием наночастиц. В работе исследовано влияние скорости нагрева, распределения температуры по сечению образца и расстояния между синхронно диспергируемыми металлическими проволочками на структуру формируемых наночастиц.

Полученные результаты представляют не только научный, но и практический интерес, в частности, они могут быть использованы при разработке научно-технических основ синтеза наноразмерных частиц со сложным структурно-фазовым составом, обуславливающим новые физико-химические свойства наноматериала.

Известно, что физико-механические и химические свойства нанопорошков металлов, сплавов и керамических материалов существенно зависят не только от размеров получаемых нанопорошинок, но и от степени их активированности и особенностей их внутренней структуры [1-3]. Размер получаемых наночастиц в большинстве технологических процессов при производстве порошков составляет десятки нанометров и выше. Однако наиболее существенные изменения свойств наночастиц наступают, когда их характерный размер становится меньше 10 нм. Такое изменение свойств связано с тем, что возрастает доля поверхностных атомов по отношению к общему числу атомов. Отметим, что процессы получения наночастиц с размерами менее 10 нм и обращения с ними достаточно сложны вследствие коагуляционной неустойчивости подобных дисперсных систем [4].

В настоящее время одной из перспективных технологий синтеза наночастиц заданного композиционного состава является метод электротеплового импульсного диспергирования (ЭТИД). Этот метод позволяет получать композиционные наночастицы, со-

стоящие из кристаллитов нескольких металлических или неметаллических фаз, что придает им дополнительные новые свойства [5-7].

Целью данной работы является изучение динамики разрушения металлических проводов с идеальной кристаллической структурой в зависимости от пространственного распределения температуры в процессе ЭТИД. Решение данной задачи представляет как научный, так и практический интерес, например, при разработке научно-технических основ синтеза наноразмерных частиц со сложным структурно-фазовым составом, обуславливающим новые физико-химические свойства наноматериала.

Поставленные в работе задачи решались на основе метода молекулярной динамики. Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы, рассчитанные в рамках метода погруженного атома [8,9]. Используемые потенциалы позволяют с хорошей точностью описывать поверхностные свойства, энергетику дефектов структуры, упругие характеристики и ряд других свойств, которые важны для моделирования процесса ЭТИД.

В качестве исследуемого образца использовались кристаллиты меди цилиндрической формы. Моделируемый образец содержал около 40 000 атомов, высота цилиндрического образца составляла примерно 30 параметров решетки, а диаметр – 20. В виду малости размеров моделируемых кристаллитов их внешняя форма представляла правильную прямоугольную призму. В направлении оси цилиндра использовались периодические граничные условия, а в других направлениях моделировалась свободная поверхность.

Пространственное распределение температуры при тепловом воздействии задавалось двумя способами. В первом способе температура образца увеличивалась по линейному закону в направлении от оси цилиндра к боковым поверхностям, а во втором - от боковой поверхности к оси. В процессе теплового воздействия отличие температур в центре и на боковых поверхностях составляло 25 %. При этом, максимальная температура разогрева образца достигалась за время равное 0,1 пс. Разогрев кристаллита осуществлялся масштабированием атомных скоростей по линейному закону с сохранением распределения Максвелла.

В процессе высокоскоростного разогрева происходило разрушение образца, сопровождавшееся образованием кластеров. Считалось, что атомы принадлежат одному кластеру при условии, что расстояние между ближайшими атомами меньше некоторого порогового расстояния. В данной работе пороговое расстояние полагалось равным радиусу второй координационной сферы в идеальной решетке меди. Размер кластера определялся количеством составляющих его атомов. Моделирование разрушения процесса ЭТИД осуществлялось разогревом кристаллита меди до высоких температур (до 25 000 К) за малые времена (0,1 пс). Выбор такого режима разогрева был обусловлен тем, чтобы за “разумное” расчетное время (в рамках использования метода молекулярной динамики) описать основные этапы разрушения моделируемого кристаллита. Результаты расчетов показывают, что для обоих способов нагрева характер изменения межатомного расстояния в нагружаемом кристаллите качественно совпадает. При этом, можно выделить две характерные стадии изменения межатомного расстояния в образце от времени. На первой стадии, длительность которой составляет примерно одна пикосекунда, среднее межатомное расстояние без нарушения сплошности образца быстро увеличивается до максимального

На второй стадии, которая начинается после максимального расширения кристаллита без нарушения сплошности, дальнейшая аккомодация образца на высокоскоростной

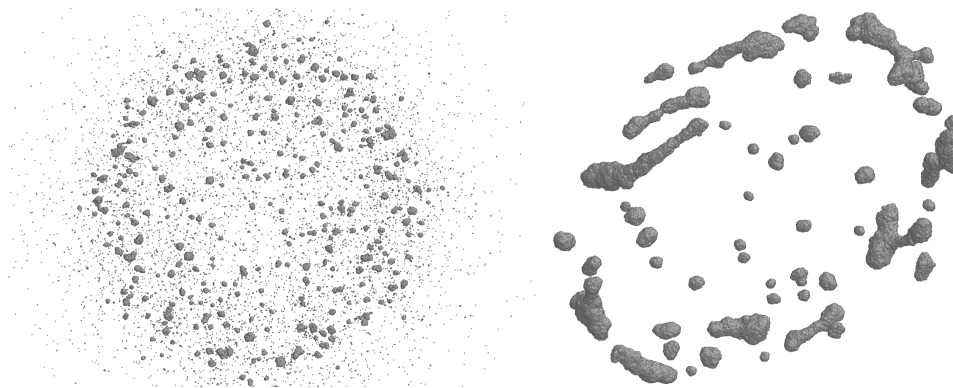


Рис. 1. Проекция структуры моделируемого образца на плоскость через $t=14,4$ пс после нагружения. Кинетическая температура нагрева кристаллита ($T_{max}=20\ 000$ К) уменьшалась линейно от центра к боковой поверхности образца (а). Проекция структуры диспергированного образца на плоскость после релаксации к комнатной температуре. Кинетическая температура образца на стадии нагрева ($T_{max}=10\ 000$ К) уменьшалась линейно от центра к боковой поверхности (б)

разогрев осуществляется за счет его разрушения с образованием кластеров различного размера и газообразной фазы. Процесс разрушения проводника и образование кластеров сопровождается достаточно быстрым уменьшением межатомного расстояния в кластерах, поскольку кинетическая температура атомов в кластерах начинает быстро понижаться. Отметим, что момент времени, с которого кинетическая температура образца начинает уменьшаться, хорошо коррелирует с моментом времени, когда начинается процесс фрагментации. [10].

Результаты расчетов показывают, что при первом способе импульсного теплового нагружения моделируемых кристаллитов формируются кластеры больших размеров, чем при втором. Данное отличие в характере разрушения обусловлено, прежде всего, тем, что при втором способе кристаллит подвергается большему тепловому воздействию (кристаллит получает примерно на 10 % больше энергии). Отметим, что через 8 пс средний размер кластера (число составляющих его атомов) для второго способа нагружения более чем в два раза меньше, чем для первого (рис. 1).

Проекция структуры диспергированного образца в момент времени 14,4 пс на плоскость перпендикулярную направлению действия периодических граничных условий представлена на рис. 1а. Из рисунка видно, что исходный образец разрушился на множество мелких кластеров с образованием газовой фазы. Отметим, что в данных расчетах не учитывается влияние окружающей среды на процесс диспергирования образца. Поэтому разрушение и объединение фрагментов диспергирования образца на этапе эволюции будут определяться следующими процессами: дальнейшим разрушением кластеров, если их внутренняя кинетическая энергия превосходит энергию образования дополнительной свободной поверхности; испарением атомов с их поверхностей; столкновениями с другими кластерами и атомами газовой фазы. Анализ результатов расчета показывает, что за моделируемое время процесс диспергирования не закончен и продолжает развиваться. При этом, общая тенденция эволюции системы такова, что доля газовой фазы постепенно увеличивается, существенно уменьшаются размеры крупных кластеров за счет испарения поверхностных атомов и разрушения при столкновении с другими кластерами. Такое поведение обусловлено высокоэнергетическим воздействием на

образец и отсутствием сопротивления окружающей среды.

Уменьшение интенсивности теплового импульсного воздействия ведет к образованию кластеров большего размера. На рис. 1б показана проекция отрелаксированной и охлажденной до комнатной температуры структуры диспергированного образца. Исходный образец нагревался по описанной выше схеме с максимальной температурой в центре $T = 10\ 000\ \text{K}$, затем в течение 24 пс моделировался процесс его разрушения, а далее методом искусственного демпфирования его температура последовательно понижалась до температуры плавления и далее до комнатной. Из рис. 1б видно, что в результате такой последовательности релаксации в моделируемой системе сформировались более крупные кластеры (для сравнения см. рис. 1а), многие из которых имеют сложную форму с множеством тонких перемычек. Формирование кластеров с такой сложной формой при более реалистичной процедуре охлаждения должно привести к формированию наноразмерных частиц с блочной внутренней структурой.

Одним из перспективных подходов для формирования наночастиц с различным фазовым составом и блочной структурой является синхронное диспергирование металлических провололочек. Результаты расчетов показывают, что расстояние между диспергируемыми провололочками оказывает существенное влияние на число формируемых кластеров и их структуру (Рис. 2а). Из рисунка видно, что для расстояния между синхронно диспергируемыми провололочками в $5\ \text{\AA}$ число формируемых кластеров через 20 пс после начала разрушения приблизительно на 30 % меньше, чем в случае диспергирования двух одиночных удаленных провололочек (кривые 1 и 4).

Расстояние между синхронно диспергируемыми провололочками существенно влияет также на долю газовой фазы, которая образуется в процессе разрушения (Рис. 2б). Следует отметить, что динамика изменения кинетической температуры моделируемых провололочек в процессе диспергирования имеет особенность, проявляющуюся в скачкообразном падении кривых на Рис. 3. приблизительно через 6 пс после нагружения. Такое поведение изучаемых систем связано с разрушением разогреваемой проволоочки и формированием кластеров, что ведет к увеличению площади свободных поверхностей в моделируемой системе и переходу значительной части кинетической энергии в потенциальную.

На основании проведенных расчетов можно заключить, что при высокоэнергетическом воздействии выбранные способы пространственного распределения температуры по сечению моделируемого кристаллита качественно не меняют характер процесса ЭТИД. Высокоскоростное тепловое импульсное воздействие на кристаллический образец может приводить к значительному увеличению его объема без нарушения сплошности (в данных расчетах скачок атомного объема составил около 9%). Такое поведение кристаллического образца может быть обусловлено меньшей скоростью аккомодационных процессов внутренней структуры по сравнению со скоростью нагружения. В отсутствие сопротивления окружающей среды процесс разрушения кристаллического образца при ЭТИД сопровождается формированием кластеров и газовой фазы. В свою очередь, первоначально сформированные кластеры будут разрушаться на еще более мелкие, и с их поверхности будут испаряться атомы до тех пор, пока их кинетическая температура не станет меньше температуры кипения.

Отметим, что варьирование расстоянием между провололочками при синхронном диспергировании позволяет эффективно управлять процессом формирования наночастиц, меняя их размеры и внутреннюю структуру. Для более реалистичного моделирования процессов ЭТИД металлических провололочек необходимо учесть эффекты вязкого со-

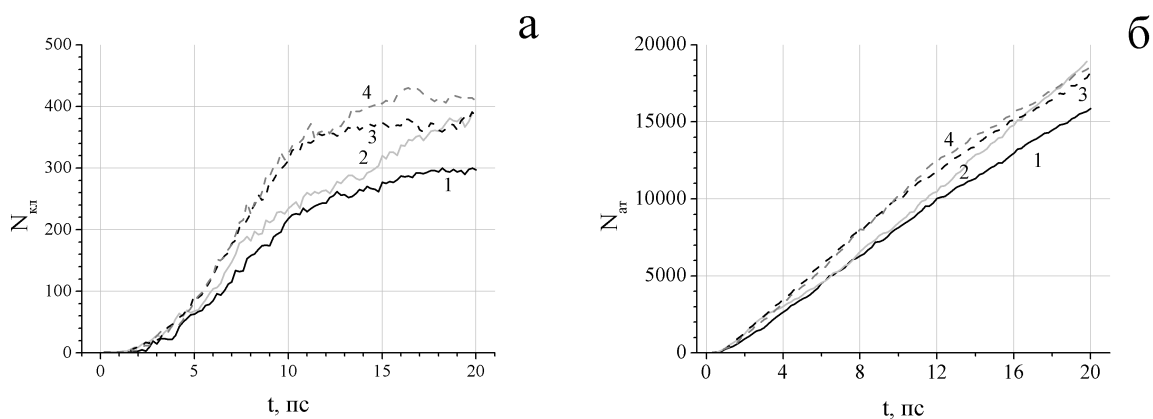


Рис. 2. Зависимость числа кластеров ($N_{\text{кл}}$) (а) и числа атомов газовой фазы ($N_{\text{ат}}$) (б) в диспергируемой системе от времени. Температура нагрева 10000К. Кривые на графике соответствуют следующим расстояниям между проволочками: 1 – 5 Å, 2 – 150 Å, 3 – 400 Å. Кривая 4 соответствует удвоенному количеству кластеров при диспергировании одиночной проволочки

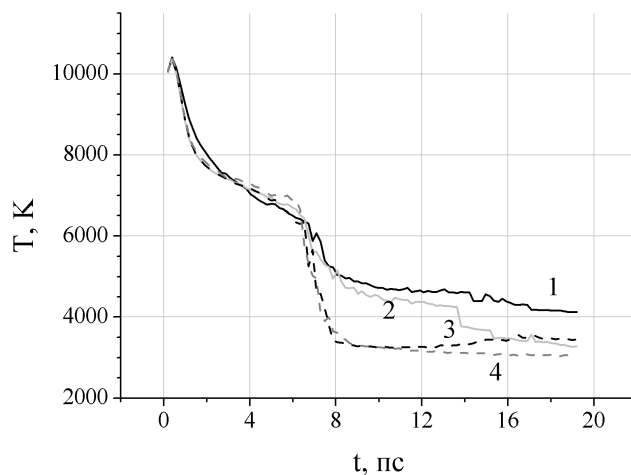


Рис. 3. Динамика изменения кинетической температуры диспергируемых систем. Температура нагрева 10000К. Кривые на графике соответствуют следующим расстояниям между проволочками: 1 – 5 Å, 2 – 150 Å, 3 – 400 Å. 4 – кинетическая температура при диспергировании одиночной проволочки

противления окружающей среды. Проведенные расчеты показали, что метод молекулярной динамики может достаточно эффективно использоваться для описания процессов разрушения наноразмерных проволок. Такой способ моделирования представляет интерес и с практической точки зрения, в частности, для выбора наиболее оптимального технологического режима получения наноразмерных частиц с блочной структурой методом ЭТИД.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту №20.39 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

Список литературы

- [1] Ильин А.П. Структурно-энергетическое состояние электровзрывных ультрадисперсных порошков и процессы релаксации в них // Изв. высш. уч. заведений. Физика. - 1996. - № 4. - С. 136 - 144
- [2] Ильин А. П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов.- 1994. - № 3. - С. 94.
- [3] Ильин А. П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. - 1994. - № 3. - С. 94 – 97.
- [4] Лернер М. И., Давыдович В. И., Сваровская Н. В. Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников // Физическая мезомеханика. – 2004. - № 7. - Ч. 2. - С 340 – 343.
- [5] Азаркевич Е. И. Бурнушова Л. А., Ильин А. П. и др. О возможности получения порошков сплавов и интерметаллических соединений методом электрического взрыва проволок из разнородных металлов // Российская конф. «Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений». Сборник тезисов докл. - Томск. 1993. - С. 39 - 40.
- [6] Лернер М.И., Давыдович В.И. Получение нанопорошков неорганических материалов ЭВП-технологией // Физико-химия ультрадисперсных систем. Сб. науч трудов V Всероссийской конференции. – М., 2000. – С. 121 - 122
- [7] Лернер М. И., Шаманский В. В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журнал структурной химии. – 2004. - Т. 45. - С. 112-115.
- [8] Daw M.S., Baskes M.I. Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. 1984. V.B29, №12. P.6443-6453.
- [9] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. 1986. V.B33, №12. P.7983-7991.
- [10] Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С., Абдрашитов А.В., Лернер М.И. Стадийность формирования кластеров при электротепловом импульсном диспергировании металлических образцов // Физ. мезомех. - 2010. - Т. 13. - № 1. - С. 23-28